

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-119324

(43)Date of publication of application : 11.05.1989

(51)Int.Cl.

B01D 53/22

B01D 13/04

C08G 77/06

(21)Application number : 62-275096

(71)Applicant : SAITO SHOZABURO
KONNO MIKIO

(22)Date of filing : 30.10.1987

(72)Inventor : SAITO SHOZABURO
KONNO MIKIO
SUGAWARA SHIZUO

(54) PREPARATION OF GAS SEPARATION MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve heat resistance and thinness as well as selective gas separation ability and transmitting speed of a membrane simultaneously, by carrying silane-based polymers on hydroxy groups in the inner surfaces of fine pores of an inorganic porous membrane by reaction of a silane-based metal coupling agent with water.

CONSTITUTION: Silane-based polymers prepd. by reaction of a polymerizable silane-based metal coupling agent, such as methyltrichlorosilane or stearyltrichlorosilane, with water are carried on hydroxy groups in the inner surfaces of fine pores of an inorganic porous membrane such as aluminum oxide and titanium oxide to give a membrane for gas separation. Thus prepd. membrane has improved heat resistance and processibility to be made into a thin membrane without deteriorating the mechanical strength as well as improved selective gas separation and transmitting speed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-119324

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)5月11日

B 01 D 53/22
13/04
C 08 G 77/06

NUB

J-7824-4D
Q-7824-4D
6609-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 気体分離膜の製造方法

⑯ 特 願 昭62-275096

⑰ 出 願 昭62(1987)10月30日

⑱ 発 明 者	齋 藤	正 三 郎	宮城県仙台市松が丘7-2
⑱ 発 明 者	今 野	幹 男	宮城県仙台市国見2丁目11番12号
⑱ 発 明 者	菅 原	静 郎	宮城県仙台市向山4丁目8番23号
⑲ 出 願 人	齋 藤	正 三 郎	宮城県仙台市松が丘7-2
⑲ 出 願 人	今 野	幹 男	宮城県仙台市国見2丁目11番12号
⑲ 代 理 人	弁理士	飯田 敏三	

明 細 書

1. 発明の名称

気体分離膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

細孔内表面に水酸基を有する無機多孔質膜を介し、シラン系金属カップリング剤と水を接触させ、その界面で重合反応させ、シラン系ポリマーを該膜に担持させることを特徴とする気体分離膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は気体分離膜の製造方法に関するもので、さらに詳しくは無機多孔質膜にポリマーを担持させた透過性、耐熱性に優れた気体分離膜の製造方法に関する。

(従来の技術とその問題点)

混合気体から特定の成分気体を分離することは工業上重要な操作である。例えば石油精製業界の

水素プラント、アンモニアやメタノール合成プラント等のパーシガスからの水素回収、金属精練、食品発酵工業等における酸素富化空気の利用等である。これらの気体分離には取扱いが簡単で省エネルギー的な工業的方法として高分子膜による気体分離が進められている。この場合高分子膜材料は高い透過性を有し、薄膜化され得ることが重要である。これまで知られている高分子膜素材の中で、ポリジメチルシロキサンは特に大きな気体透過性を有し、分離膜材料としての利用が検討されている。

しかしポリジメチルシロキサンはゴム状高分子で分子間相互作用が小さく、数 μ m以下では実際の使用に耐え得る膜とすることができない。ポリジメチルシロキサンの製膜性を改善する目的でポリカーボネートや α -メチルスチレン等機械的強度の高いポリマーと共重合させる方法(例えば米国特許第3,980,456号、同第3,874,986号、特開昭56-26504号など)、あるいはアミノ基等の官能基を側鎖に導入

して架橋、硬化処理する方法（例えば特開昭59-49802号、同59-120207号、同61-74627号など）等が行われているが、気体透過係数の低下が大きく、必ずしも満足できるものとは言えない。またポリシロキサン溶液等を多孔質膜上にコーティングした複合膜（例えば特開昭53-86684号、同58-95525号、同61-101225号など）、あるいはプラズマ重合、水面展開法等による薄膜を多孔質膜上に支持させた複合膜が広く検討されており、気体透過性はいくぶん改善されるものの、支持体がポリマーであるため、支持体のクリープ化を招き、高温下での使用には制約がある。

また、無機多孔質膜を支持体とした場合十分な気体透過性を有する膜はある程度の細孔径が必要であり、通常の方法ではその孔をピンホールフリーになるまで完全に閉塞させるためにはかなりの膜厚が必要となり、高い透過性は得られない。

面に水酸基を導入できるものであれば特に制限されない。この無機多孔質膜としては、例えば、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2) などの金属酸化物；アルミニウム、チタン、スズ、鉄などの金属が挙げられる。これらの金属酸化物は通常の条件下では表面に水酸基を有しており、特に処理をしなくても使用できるが、必要に応じて酸処理を施して水酸基を導入してもよい。また、金属は空気酸化または酸処理により容易に表面に水酸基を導入できる。水酸基は触媒量程度の極めて少量でよいが、これより多くすれば反応時間の短縮化等が可能になり、より効果的である。多孔質膜の細孔径は、通常0.001~0.1 μm が好ましい。細孔径が小さくなりすぎると、細孔内面にポリマーを担持するのが困難になる。また、細孔径が大きいものでも、ポリマー担持量で細孔径を調整することができるが、コストが増大する。

本発明に使用するシラン系金属カップリング剤は無機多孔質膜表面の水酸基と反応し得る基を有

従ってポリシロキサン鎖が有する高い透過性、耐熱性を低下させない製膜法の開発が強く望まれている。

（問題点を解決するための手段）

本発明者らはこれらの課題を解決するために研究を重ねた結果、無機多孔質膜の水酸基にシラン系金属カップリング剤を作用させると、これが多孔質膜を透過した細孔内面の水との界面で縮合重合して薄膜を形成すること、さらにこの複合膜はポリシロキサン鎖の有する優れた透過性、耐熱性を保持していることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、細孔内面に水酸基を有する無機多孔質膜を介し、シラン系金属カップリング剤と水を接触させ、その界面で重合反応させ、シラン系ポリマーを該膜に担持させることを特徴とする気体分離膜の製造方法を提供するものである。

本発明に使用する無機多孔質膜は表面に水酸基を有するか、あるいは通常の処理を施して表

し、かつ水との接触などの常法により容易にポリマーを形成するものであれば、格別に制限されない。かかるポリマー形成性シラン系金属カップリング剤としては、例えば、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、*n*-プロピルトリクロロシラン、*n*-オクチルトリクロロシラン、ステアリルトリクロロシランが挙げられる。

次にシラン系金属カップリング剤由来のポリマーを無機多孔質膜の細孔内面に担持させる場合の代表的な方法としては以下の方法が挙げられる。

すなわちヘプタンなど水との相互溶解度の小さい有機溶媒中に2~50重量%のシラン系金属カップリング剤を含むモノマー溶液を調整し、これを多孔質膜の一方の側に入れ、水を他方側に入れ、膜を介して接触させる。シラン系金属カップリング剤は無機多孔質膜の細孔表面の水酸基と縮合し、さらに多孔質膜の反対側からくる水との界面で重合し薄膜を形成する。室温~50℃の温度でピンホールフリーになる反応時間は多孔質膜の

状態により、数分から一昼夜以上と大きく変わるが、膜厚への影響は小さい。膜厚は透過速度からの逆算から通常 $1\mu\text{m}$ 以下となるが、この範圍に制限されるものではない。

なお、膜を介してポリマー溶液を真空脱気して多孔質膜に担持させる方法が多孔質膜への担持法として一般的であるが、この方法でピンホールフリーになるまで孔を閉塞させるにはかなりの膜厚が必要となり、高透過性が得られない。

(実施例)

次に実施例に基づき本発明を詳細に説明する。

なお、各例における透過速度の測定において、膜はステンレス製のセル(有孔直径 20mm)に保持し、微量の不純物ガス成分が膜面に凝縮滞留するのを防ぐため、高圧側ガスの一部を系外に排出するラインを設けた。このセルを電気炉内に配置し、温度($25\sim 300^\circ\text{C}$)、圧力($0.5\sim 4.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$)を変えて、ガスの透過速度を測定した。

実施例 2

シラン系金属カップリング剤としてオクタデシルトリクロロシランを用いる以外は実施例 1 に記載した方法(但し反応時間は10分)で作製した膜について、同様に気体の透過速度(\bar{R})と温度(T)の関係を調べ、結果を第2図に調べた。

なお、この気体分離膜の熱的安定性を調べたところ、酸素雰囲気下では、 200°C 以上で熱分解が始まることが判明したため、透過試験は 175°C 以下で実施した。

透過試験を完了するためには30時間程度必要であったが、膜の劣化は観察されず、良好な再現性が確認された。

また、第1図及び第2図により明らかとなり、本発明の気体分離膜が透過速度が速く、かつ高選択性であることが確認された。特にアルキルトリクロロシランの場合、アルキル基の炭素数が小さい方が透過性、耐熱性が良好との傾向が見られる。

比較例

実施例 1

無機多孔質膜として 720\AA の平均細孔径を有し、細孔内面に水酸基を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を使用した。シラン系金属カップリング剤として、メチルトリクロロシランを使用し、その 2g を 20ml の n -ヘプタンに溶解し、モノマー溶液を調製した。この溶液を前記アルミニウム膜の膜の一方側に入れ、約5分後、反対側に水を入れ、膜を介し、モノマー溶液と水とを接触させる。常温で5分間反応させて気体分離膜を得た。

得られた分離膜を用いて水素(H_2)、ヘリウム(He)、窒素(N_2)、酸素(O_2)および二酸化炭素(CO_2)の各気体について透過速度($R: \text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)と温度($T: \text{K}$)との関係を調べた。結果を第1図に示す。

なおこの気体分離膜の熱的安定性を調べたところ、 200°C においても熱分解は起こらず、気体透過性の劣化は観察されなかった。

実施例 2 と同じ無機多孔質膜とシラン系金属カップリング剤を用い、真空脱気法で製膜した。すなわち平均細孔径が 720\AA のアルミニウム陽極酸化皮膜を介し、微量の水を含むベンゼン 20ml にオクタデシルトリクロロシラン 1g を溶解させたモノマー溶液を常温で、かつ真空側 3mmHg で2時間かけて真空脱気し、気体分離膜を調製し、同様に気体の透過速度(\bar{R})と温度(T)の関係を調べ、結果を第3図に示した。

第2図及び第3図より明らかとなり、本発明の界面重合法で調製した膜の気体透過性は真空脱気法による膜と比較し格段に大きいことが確認された。

(発明の効果)

本発明方法により得られる気体分離膜は、担体が無機多孔質体であるため、従来のポリマー膜およびポリマー複合膜に比べて、原理的にはポリマーの熱分解温度まで使用できるなど耐熱性が優れ、かつ機械的強度を損うことなく結膜化が可能である。それ故、従来の膜の欠点であった透過速

度および選択性の両者を同時に改善することができる。

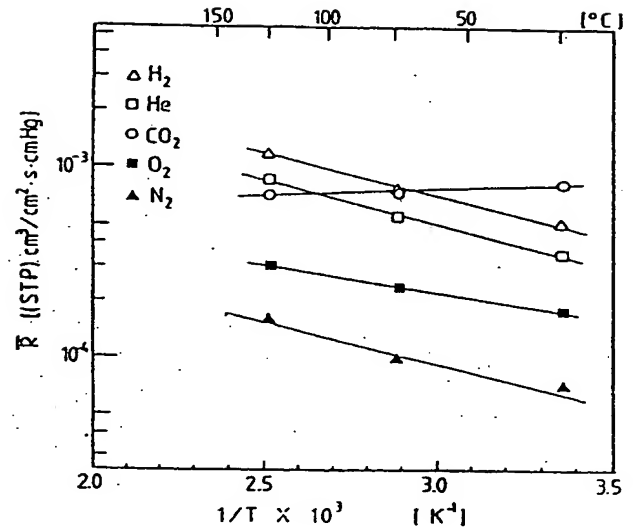
本発明方法により得られる気体分離膜は、高温下に使用することができるため、透過速度を格段に増加させることができ、一方、高温下での自由容積の増加が抑制され、セグメント運動が変化したと推察される結果、選択性を高く維持することもできたと考えられる。

このように、本発明の製造方法により得られる気体分離膜は機械的強度を損なうことなく容易に増肉化できるとともに耐熱性が優れたものであり、気体分離装置の小型、軽量化に好適であるなどその工業的価値は極めて大きい。

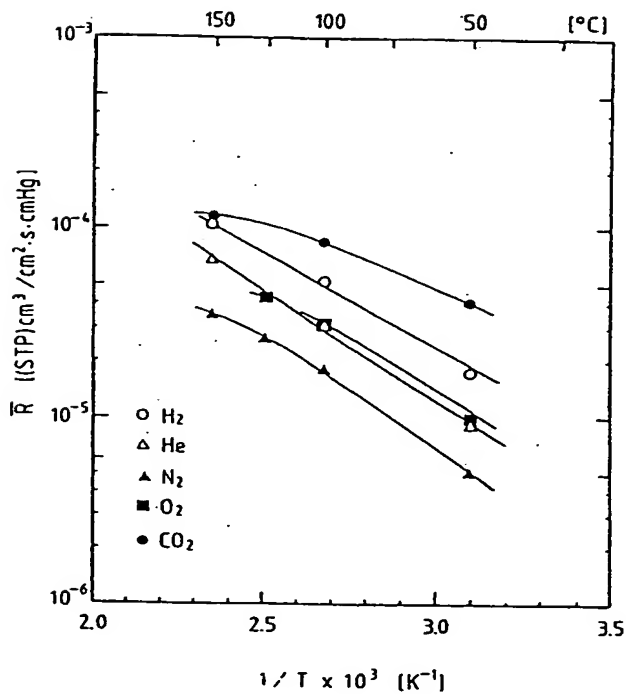
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図及び第3図は、各気体に対する透過係数と温度及びシランカップリング剤のアルキル基の炭素数、及び担持方法との関係により示される気体透過特性を示す図である。

第 1 図



第 2 図



第 3 図

